

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-245586

(43)Date of publication of application : 29.09.1989

(51)Int.Cl.

H05K 1/03  
// B32B 15/08  
C08G 73/10  
C08G 73/10

(21)Application number : 63-071818

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1988

(72)Inventor : WATANABE TAKASHI  
AOI HARUHIKO  
SATO SEIJI

## (54) FLEXIBLE PRINTED BOARD

### (57)Abstract

**PURPOSE:** To realize a flexible printed board excellent in workability and valuable for an industrial use by a method wherein the thickness ratio of a resin layer high in thermal expansion to another resin layer low in thermal expansion is specified, where both the layers are polyimide resin layers of an insulator.

**CONSTITUTION:** A flexible printed board composed of, at least, a conductor and an insulator is formed by coating the conductor with a resin layer, where the above insulator is a multilayer structure composed of two or more polyimide resin layers, and the  $t_2/t_1$  ratio, where  $t_2$  denotes the sum of the thicknesses of resin layers low in thermal expansion and  $t_1$  represents the sum of the thicknesses of other resin layers high in thermal expansion, is so set as to satisfy an equality,  $0.01 < t_2/t_1 < 20000$ . The whole thickness ( $t_1+t_2$ ) of the insulator is normally  $5 \square 100 \mu\text{m}$ , and it is preferable that the linear expansion coefficients of the resin layers high and low in the thermal expansion are  $20 \times 10^{-6}(1/K)$  or more and less than  $20 \times 10^{-6}(1/K)$  respectively, where the resin layers compose the insulator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-22399

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>H 05 K 1/03  
B 32 B 15/08  
C 08 G 73/10

識別記号

NTF

庁内整理番号

D 7011-4E  
R 7148-4F  
9285-4J

②④公告 平成5年(1993)3月29日

請求項の数 8 (全12頁)

⑭ 発明の名称 フレキシブルプリント基板

⑯ 特 願 昭63-71818

⑰ 公 開 平1-245586

⑱ 出 願 昭63(1988)3月28日

⑲ 平 1 (1989) 9月29日

⑳ 発 明 者 渡 辺 尚 福岡県北九州市小倉北区中井2-4-6

㉑ 発 明 者 青 井 晴 彦 東京都品川区大井3-19-1

㉒ 発 明 者 佐 藤 誠 治 福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3

㉓ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号

㉔ 代 理 人 弁理士 成瀬 勝夫 外3名

審 査 官 平 山 美 千 恵

㉕ 参 考 文 献 特開 昭60-44338 (JP, A) 特開 昭55-72095 (JP, A)

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 導体上に樹脂層を直接塗工して形成され、少なくとも導体と絶縁体とを有するフレキシブルプリント基板において、上記絶縁体が互いにその線膨張係数の異なる複数のポリイミド系樹脂層からなる多層構造であり、かつ、その高熱膨張性樹脂層の厚み(t1)と低熱膨張性樹脂層の厚み(t2)の比率(t2/t1)が $0.01 < t2/t1 < 20000$ (但し、t1及びt2はそれぞれの樹脂層の厚みの和である)の条件を満たすことを特徴とするフレキシブルプリント基板。

2 高熱膨張性樹脂層の線膨張係数が $20 \times 10^{-6}$ (1/K)以上であり、また、低熱膨張性樹脂層の線膨張係数が $20 \times 10^{-6}$ (1/K)未満である請求項1記載のフレキシブルプリント基板。

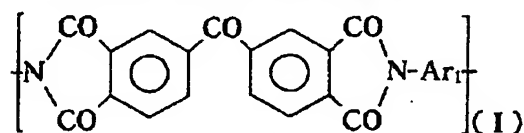
3 絶縁体が導体と接する高熱膨張性樹脂層とそれに接する低熱膨張性樹脂層の2層からなる請求項1又は2記載のフレキシブルプリント基板。

4 絶縁体が導体と接する低熱膨張性樹脂層とそ\*

\*れに接する高熱膨張性樹脂層の2層からなる請求項1又は2記載のフレキシブルプリント基板。

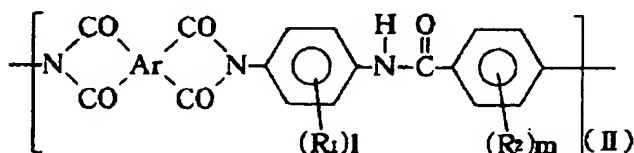
5 絶縁体が導体と接する第1の高熱膨張性樹脂層と、この第1の高熱膨張性樹脂層に接する低熱膨張性樹脂層と、この低熱膨張性樹脂層に接する第2の高熱膨張性樹脂層で構成された3層構造であるからなる特許請求の範囲第1項記載のフレキシブルプリント基板。

6 高熱膨張性樹脂層が下記一般式(I)



(但し、式中Ar<sub>1</sub>は炭素数12以上の2価の芳香族基である)で示される構成単位を含むポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載のフレキシブルプリント基板。

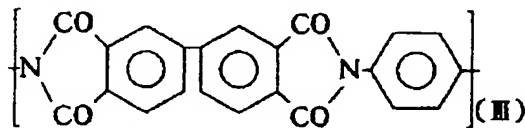
7 低熱膨張性樹脂層が下記一般式(II)



(但し、式中Arは4価の芳香族基を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は互いに同じであっても異なつてもよ

い低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンのいずれかを示し、 $l$  及び  $m$  は 0～4 の整数であり、少なくとも 1 つの低級アルコキシ基を有する) で示される構成単位を含むポリアミドイミド樹脂である請求項 1～6 のいずれかに記載のフレキシブルプリント基板。

#### 8 低熱膨張性樹脂層が下記一般式 (Ⅲ)



で示される構成単位を含むポリイミド樹脂である請求項 1～6 のいずれかに記載のフレキシブルプリント基板。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、温度変化に対してカール、ねじれ、反り等がなく、耐熱性、寸法安定性、接着性、耐折曲げ性等に優れ、かつ、吸水率が小さいフレキシブルプリント基板及びその製造方法に関する。

##### 〔従来の技術〕

従来、フレキシブルプリント基板あるいはフラットケーブル（以後フレキシブルプリント基板に含める）は一般に導体と有機ポリマーの絶縁体とをエポキシ樹脂あるいはウレタン樹脂等の接着剤で接着して製造されていた。しかし、この際に熱圧着等の熱履歴を加えると、冷間時に基板のカール、ねじれ、反り等を生じてその後の導体パターンニング等が不可能となる欠点があった。これらの問題は導体と絶縁体の線膨張係数の差に起因する。また、接着剤層のため難燃性が低下したり、使用するポリイミドフィルムが高価であるほか張合わせに多大の手間を要してフレキシブルプリント基板が高価格になる等の問題があった。

特開昭56-23791号公報等においては、ポリアミドイミド溶液を金属箔に塗布し、乾燥後に線膨張係数の差に基いて生じたカールを後工程で熱処理により緩和する手法が提案されているが、この方法も製造に手間のかかる点や線膨張係数が異なることからハンダ浴等の再加熱等にカールするという点等については依然として解決されておらず満足し得るものではなかった。

また、特開昭60-157286号公報や特開昭60-243120号公報等においては、特定構造を有するポ

リイミドあるいはポリイミド前駆体溶液を導体上に塗布して低熱膨張の樹脂を得、カールの少ないフレキシブルプリント基板を得る方法が提案されているが、接着力が不十分であつたり、また、導体をエッチングして回路を形成する際に導体と接触していた面を内側にしてフィルムが大きくカールし、その後の回路保護等の後作業が困難になるという問題があつた。

また、従来の接着層を用いたタイプでは、その接着層に硬さ、引裂き強度等のポリイミドフィルムに不足する物性を保持させていたが、反面、この接着層が存在するために、例えば耐熱性、打抜き加工性等の種々の点で問題があつた。

##### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者は、かかる観点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、絶縁体を互いにその線膨張係数の異なる複数のポリイミド系樹脂層で多層化することにより、温度変化に対しての寸法安定性、接着力、さらにはエッチング後の平面性等において信頼性に優れたフレキシブルプリント基板を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

従つて、本発明の目的は、熱履歴を加えてもカール、ねじれ、反り等がなく、及び／又は、充分な接着力、耐折曲げ性、寸法安定性等を有し、しかも、導体をエッチングした後のカールが小さくて作業性に優れた工業的に有用なフレキシブルプリント基板を提供することにある。

さらに、他の目的は、多様化する需要家の要求に容易に応えることのできるフレキシブルプリント基板を提供することにある。

##### 〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、導体上に樹脂層を直接塗工して形成され、少なくとも導体と絶縁体とを有するフレキシブルプリント基板において、上記絶縁体が互いにその線膨張係数の異なる複数のポリイミド系樹脂層からなる多層構造であり、かつ、その高熱膨張性樹脂層の厚み ( $t_1$ ) と低熱膨張性樹脂層の厚み ( $t_2$ ) の比率 ( $t_2/t_1$ ) が  $0.01 < t_2/t_1 < 20000$  (但し、 $t_1$  及び  $t_2$  はそれぞれの樹脂層の厚みの和である) の条件を満たすフレキシブルプリント基板である。

本発明において、直接塗工により形成されるフレキシブルプリント基板とは、導体上に樹脂溶液あるいはその前駆体樹脂溶液を直接塗布し、乾燥

5

し、さらには必要に応じて硬化させ、導体と絶縁体との複合材を形成してなる可撓性配線体用基板又はその材料である。

また、本発明でいうポリイミド系樹脂とは、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミドエステル等の耐熱性樹脂である。

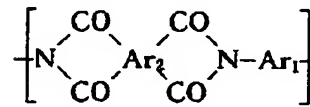
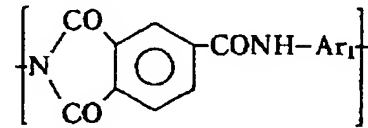
本発明では、互いにその線膨張係数の異なる高熱膨張性樹脂層と低熱膨張性樹脂層とを複合化して絶縁体を形成するものであるが、その高熱膨張性樹脂層の厚み (t1) と低熱膨張性樹脂層の厚み (t2) の比率 (t2/t1) (但し、t1 及び t2 はそれぞれの樹脂層の厚みの和である) については、0.01 炉 20000、好ましくは 2~100、より好ましくは 3~25 の条件を満たす必要がある。ここで、高熱膨張性樹脂層及び低熱膨張性樹脂層とは、多層構造を形成する絶縁体の各構成樹脂層が有する熱膨張係数の単純平均値を基準にしてそれより高い値の線膨張係数を有する樹脂層を高熱膨張性樹脂層といい、また、それより低い線膨張係数を有する樹脂層を低熱膨張性樹脂層という。厚みの比率 (t2/t1) の値が小さすぎると絶縁体全体としての線膨張係数が大きくなり、導体との線膨張係数の差により基板が絶縁体を内側にしてカールし、回路形成作業が困難になったり、導体のエッチング時に歪みが解除されて寸法が大きく変化する。反対に、厚みの比率 (t2/t1) の値が大きすぎると本発明の目的である導体との接着力の向上や、導体エッチング後のフィルムのカール防止等が困難になる。

本発明において、絶縁体の全体の厚み (t1+t2) は、通常 5~100 $\mu$ m、好ましくは 10~50 $\mu$ m である。また、この絶縁体を構成する高熱膨張性樹脂層の線膨張係数は  $20 \times 10^{-6} (1/K)$  以上、好ましくは  $(30 \sim 100) \times 10^{-6} (1/K)$  であり、低熱膨張性樹脂層の線膨張係数は  $20 \times 10^{-6} (1/K)$  未満、好ましくは  $(0 \sim 19) \times 10^{-6} (1/K)$  であつて、これら高熱膨張性樹脂層と低熱膨張性樹脂層との間には損の線膨張係数において  $5 \times 10^{-6} (1/K)$  以上、好ましくは  $10 \times 10^{-6} (1/K)$

6

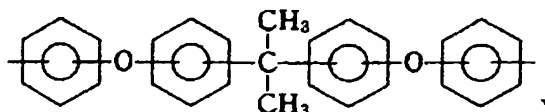
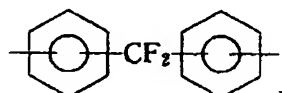
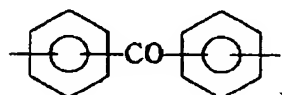
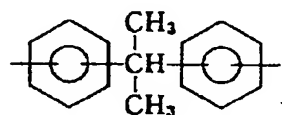
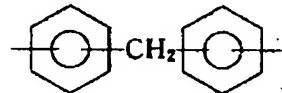
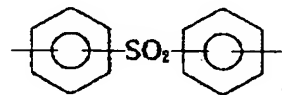
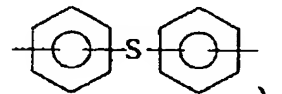
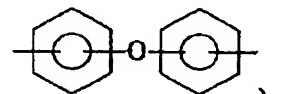
K) 以上の差があることが望ましい。

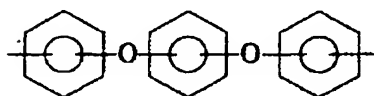
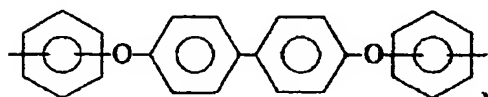
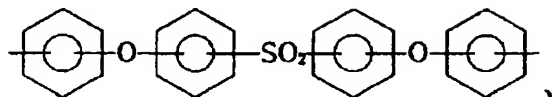
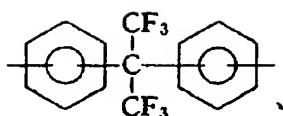
そして、高熱膨張性樹脂としてはどのようなポリイミド系樹脂であつてもよいが、好ましくは下記一般式で示される構成単位を有するポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂を主成分とするものである。



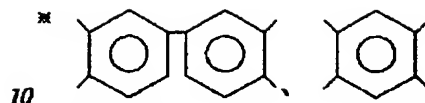
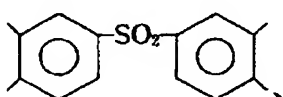
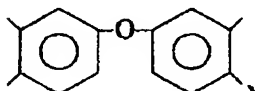
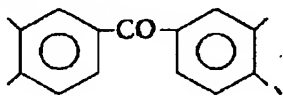
(但し、上記各一般式において、Ar<sub>1</sub>は炭素数12以上の2価の芳香族基であり、Ar<sub>2</sub>は4価の芳香族基である)

ここで、上記 Ar<sub>1</sub>としては、例えば、

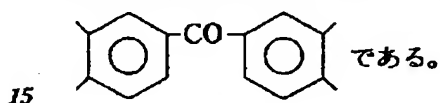




等を挙げることができ、また、上記Ar<sub>2</sub>としては、例えば、



等を挙げることができるが、安価である点及び導体との密着力の点から、好ましくは

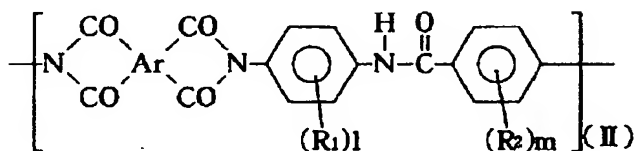


15

このような構造を有するポリイミド系樹脂は、通常その線膨張係数が $20 \times 10^{-6} (1/K)$ 以上と比較的高い値を示すが、導体との密着力や可撓性等において優れた性能を発揮する。

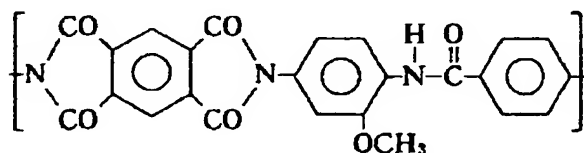
20 また、低熱膨張性樹脂としては、線膨張係数が低いポリイミド系樹脂であれば格別な制限はないが、下記一般式(Ⅱ)又は(Ⅲ)で示される構成単位を有するポリイミド系樹脂が好ましい。

一般式(Ⅱ)



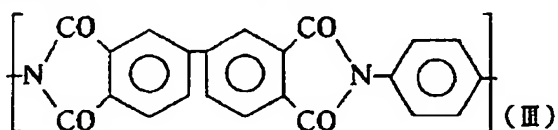
(但し、式中Arは4価の芳香族基を示し、R1及びR2は互いに同じであっても異なつていてもよい低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンのいずれかを示し、l及びmは0~4の整数\*)

30\*であり、少なくとも1つの低級アルコキシ基を有する)で示される構成単位、好ましくは下記構成単位



を含むポリアミドイミド樹脂。

一般式(Ⅲ)



で示される構成単位を含むポリイミド樹脂。

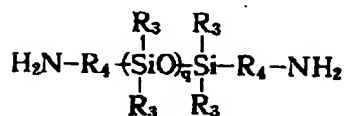
これらポリイミド系樹脂の合成は、一般的には

N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、硫酸ジメチル、スルホラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ダイグライム等の溶媒中で、上記各一般式に対応するジアミン化合物及び酸無水物化合物をほぼ等モルの割合で混合し、反応温度 0~200℃、好ましくは 0~100℃ の範囲で反応させることにより、ポリイミド系樹脂の前駆体溶液が得られ、さらに、これらの樹脂溶液を導体上に塗工し、乾燥する操作を繰返すか、あるいは、多層ダイ等により同時に多層塗工し、乾燥することにより、導体上に多層構造のポリイミド系樹脂層若しくはポリイミド系前駆体樹脂層を形成せしめ、駆体樹脂層の場合にはこれを 200℃ 以上、好ましくは 300℃ 以上の加熱処理してイミド化反応を行う。

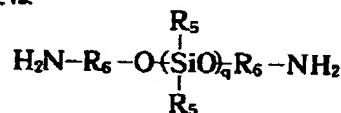
本発明においては、上記ポリイミド系の高熱膨張性樹脂及び低熱膨張性樹脂について、種々のジアミン、テトラカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物又はこれらの酸無水物を用いてコーポリマリゼーションし又は別途合成して得られたポリイミド又はその前駆体及びポリアミドイミド等をブレンドすることができる。

具体的に例を挙げると、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,2-ビス(アニリノ)エタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエート、ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオリド、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノアントラキノン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホ

ン、1,3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(アニリノ)オクタフルオロプロパン、1,5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1,7-ビス(アニリノ)テトラデカルフルオロヘプタン、下記一般式



10 又は



(但し、式中 R<sub>4</sub> 及び R<sub>6</sub> は 2 価の有機基を示し、R<sub>3</sub> 及び R<sub>5</sub> は 1 価の有機基を示し、p 及び q は 1 より大きい整数を示す) で表されるジアミノシロキサン、2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジトリフルオロメチルフェニル]ヘキサフルオロプロパン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、オクタフルオロベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、2,2',5,5',6,6'-ヘキサフルオロトリジン、4,4'-ジアミノターフェニル、4,4'''-ジアミノクォーターフェニル等のジアミン類、並びにこれらのジアミンとホスゲン等の反応によって得られ

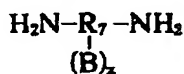
るジイソシアナート類がある。

また、テトラカルボン酸並びにその誘導体としては次のようなものが挙げられる。なお、ここではテトラカルボン酸として例示するが、これらのエステル化物、酸無水物、酸塩化物も使用できることは勿論である。ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシベリレン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等がある。また、トリメリット酸及びその誘導体も挙げることができる。

さらに、反応性官能基を有する化合物で変性し、架橋構造やラダー構造を導入することもできる。

例えば、次のような方法がある。

- ① 下記一般式で表される化合物で変性することによつて、ピロロン環やイソイドロキナゾリンジオン環等を導入する。



〔但し、式中R<sub>7</sub>は2+z価(zは1又は2である)の芳香族有機基を示し、Bは-NH<sub>2</sub>基、-CONH<sub>2</sub>基又は-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基から選択された置換基であつてアミノ基に対しオルト位である〕

- ② 重合性不飽和結合を有するアミン、ジアミン、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカ

ルボン酸の誘導体で変性して、硬化時に橋かけ構造を形成する。不飽和化合物としては、マレイン酸、ナジック酸、テトラヒドロフタル酸、エチルアニリン等が使用できる。

- ③ フェノール性水酸基あるいはカルボン酸を有する芳香族アミンで変性し、この水酸基又はカルボキシル基と反応し得る橋かけ剤を用いて網目構造を形成する。

本発明の低熱膨張性樹脂は、このような前記各成分を用いて変性することにより、その線膨張係数を調整することができる。すなわち、一般式(Ⅱ)又は(Ⅲ)の構造のみからなるポリイミド系樹脂は、面内に $1 \times 10^{-3}(\text{K}^{-1})$ 以下の線膨張係数を有する絶縁体を形成可能であるが、これを前記各成分を使用して変性することにより、線膨張係数を任意に大きくすることができる。また、一般式(Ⅱ)又は(Ⅲ)の構成単位を含むポリイミド系樹脂であつても、上記の各成分を使用して変性することにより、高熱膨張性樹脂とすることもできる。

また、接着性、耐折曲げ性等の諸物性をさらに向上させる目的で変性することも可能である。

本発明においては、少なくとも1層のポリイミド系高熱膨張性樹脂層と少なくとも1層のポリイミド系低熱膨張性樹脂層とを複合して絶縁体を形成するわけであるが、その層の配列は任意である。

すなわち、導体と接する高熱膨張性樹脂層及びそれに接する低熱膨張性樹脂層を設けることにより、良好な接着力、高温での寸法安定性、絶縁体全体としての線膨張係数の低下等の効果を達成することができる。また、導体と接する低熱膨張性樹脂層及びそれに接する高熱膨張性樹脂層を設けることにより、導体をエッチングした後のフィルムのカールを低減することができる。さらに、導体と接する第1の高熱膨張性樹脂層、この第1の高熱膨張性樹脂層に接する低熱膨張性樹脂層及びこの低熱膨張性樹脂層に接する第2の高熱膨張性樹脂層を設けることにより、上記2つの場合の各効果を同時に達成することができる。また、さらに導体と接する高熱膨張性樹脂層、これに接する第1の低熱膨張性樹脂層及びこれに接しかつこれよりも高い線膨張係数を有する第2の低熱膨張性樹脂層を設けることにより、フィルムのカールを

より低減させることができる。これらの低熱膨張性樹脂及び高熱膨張性樹脂の種類、構成を変えることにより、フィルムの弾性率、強度等の機械的物性を任意にコントロールすることができ、種々の需要家のニーズに対応することができる。

本発明のフレキシブルプリント基板は、少なくとも導体と絶縁体を有するものであるが、導体としては、銅、アルミニウム、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン又はそれらの合金等を挙げることができ、好ましくは銅である。

また、これらの導体についてはその表面に、接着力の向上を目的として、サイディング、ニッケルメッキ、銅-亜鉛合金メッキ、又は、アルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤等によつて化学的あるいは機械的な表面処理を施してもよい。

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されないことは勿論である。

線膨張係数は、イミド化反応が十分終了した試料を用い、サーモメカニカルアナライザー(TMA)を用いて、250℃に昇温後に10℃/minで冷却して240℃から100℃までの平均の線膨張率を算出して求めた。

接着力は、テンシロンテスターを用い、幅10mmの銅張品の樹脂側を両面テープによりアルミ板に固定し、銅を180°方向に5mm/minの速度で剥離して求めた。

加熱収縮率は、幅10mm、長さ200mmの導体をエッチングした後のフィルムを用い、250℃の熱風オープン中で30分間熱処理し、その前後の寸法変化率により求めた。

エッチング後のフィルムのカールは、導体を塩化第二鉄水溶液で全面エッチングした後、縦10cm×横10cm×厚さ25μmの大きさのフィルムを100℃で10分間乾燥した後、発生したカールの曲率半径を求めて数値化した。

エッチング後のフィルムの強度及び弾性率は、JIS Z-1702、ASTM D-882-67に準じて測定した。

なお、各例における略号は以下のとおりである。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

BTDA：3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

DDE：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

MABA：2'-メチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド

PPD：パラフェニレンジアミン

10 DDS：3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

BAPP：2,2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

DDM：4,4'-ジアミノジフェニルメタン

DMAc：ジメチルアセトアミド

15 NMP：N-メチル-2-ピロリドン

#### 合成例 1

温度計、塩化カルシウム管、攪拌機及び窒素吸入口を取付けた500mlの4つ口フラスコに200ml/minの速度で窒素を流しながら、0.1モルのDDE及び300mlのDMAcを加えて攪拌し溶解した後、この溶液を水冷浴中で10℃以下に冷却しながら0.10モルのBTDAを徐々に加えた。反応混合物は発熱しながら重合し、粘稠なポリアミツク酸(ポリイミド前駆体溶液)が得られた。

25 このポリアミツク酸溶液を、ステンレス棒上に固定した市販の厚さ35μmの電解銅箔(日本鉱業(株)製の粗面上にアブリケータを用いてフィルム厚みが約25μmになるようにコーティングし、130℃及び150℃の熱風オープン中で順次10分間放置して乾燥させ、次いで15分間かけて360℃まで昇温させ、イミド化反応を行った。

得られた銅張品は、樹脂を内側に大きくカールした。

35 この銅張品を塩化第二鉄水溶液でエッチングし、得られたフィルムの線膨張性係数を測定したところ、 $55 \times 10^{-6} (1/K)$ であった。

#### 合成例 2~6

合成例1と同様にして、種々のジアミン化合物と酸無水物を用いて重合反応を行い、高熱膨張性ポリイミド前駆体溶液を調製し、合成例1と同様に銅箔上にコーティングし、厚さ25μmのフィルムを得た。合成例1と同様にその線膨張係数を測定した。結果を第1表に示す。



第 1 表

合成例 No.	ジアミン 成分	酸無水 物成分	線膨張係数 $\times 10^{-6}(1/K)$
1	DDE	BTDA	55
2	BAPP	BTDA	73
3	DDM	BTDA	60
4	DDS	BTDA	70
5	BAPP	PMDA	58
6	DDE	BPDA	45

## 合成例 7

合成例 1 と同様にして、0.055モルのMABA及び0.045モルのDDEを300mlのDMAcに溶解した後、0.10モルのPMDAを加えて反応させ、粘稠なポリアミツク酸を得た。

このポリアミツク酸を用いて得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $13 \times 10^{-6}(1/K)$ であった。

## 合成例 8

合成例 1 と同様にして、0.090モルのPPD及び0.010モルのDDEを300mlのDMAcに溶解した後、0.10モルのBPDAを加えて反応させ、粘稠なポリアミツク酸を得た。

このポリアミツク酸を用いて得られたポリイミドフィルムの線膨張係数は $10 \times 10^{-6}(1/K)$ であった。

## 実施例 1～6

合成例 1～6 の樹脂溶液を電解銅箔上にその樹脂層の厚みが $2\mu\text{m}$ となるように塗工した後、130℃で5分間乾燥した。このようにして得られた第1の樹脂層の上に、さらに合成例 7 の樹脂溶液をその樹脂層の厚みが $23\mu\text{m}$ になるように塗工し、130℃及び150℃の熱風オープン中で順次10分間づつ放置して乾燥し、次いで15分かけて360℃まで昇温させることによりイミド化反応を行って第2の樹脂層を形成させ、全体の樹脂層の厚み $25\mu\text{m}$ の銅張品を作製した。

得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第2表に示す。

第2表の結果から明らかなように、各実施例 1～6 の銅張品は、ほぼ平らであつて熱膨張性係数

が各比較例に比べて低い数値を示し、接着力、エッチング後のフィルムのカール及び加熱収縮率においても優れた性能を有するものであつた。

また、上記実施例 1 のフィルムの強度は $25\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、弾性率は $500\text{kg}/\text{mm}^2$ であつた。

## 実施例 7

合成例 7 の樹脂溶液に代えて合成例 8 の樹脂溶液を使用し対外は、上記実施例 1～6 と同様にして銅張品を作製し、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第2表に示す。

## 比較例 1～2

合成例 7 及び 8 で得た銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第2表に示す。

合成例 7 の銅張品から得られた比較例 1 のフィルムの強度は $26\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、弾性率は $60\text{kg}/\text{mm}^2$ であつた。

## 実施例 8～11

合成例 7 で得られた銅張品の樹脂層上に合成例 1～4 の樹脂溶液をその樹脂層の厚みが $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、130℃で5分間乾燥した後、15分かけて360℃まで昇温してイミド化反応を行い、樹脂層の厚み $27\mu\text{m}$ の銅張品を得た。

得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第2表に示す。

第2表の結果から明らかなように、これら各実施例 8～11 のフィルムのカールは大幅に改善されている。

## 実施例 12～15

実施例 1 で得られた銅張品の樹脂層上に合成例 1～4 の樹脂溶液をその樹脂層の厚みが $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、130℃で5分間乾燥した後、15分かけて360℃まで昇温してイミド化反応を行って第3の樹脂層を形成させ、樹脂層の厚み $27\mu\text{m}$ の銅張品を得た。

得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第2表に示す。

第2表の結果から明らかなように、各実施例 12～15 のフィルムの接着力及びカールは大幅に改善されている。

## 実施例 16

17

実施例 7 で得られた銅張品上に合成例 1 の樹脂溶液をその樹脂層の厚みが  $2\mu\text{m}$  となるように塗工し、 $130^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した後、15 分かけて  $360^\circ\text{C}$  まで昇温してイミド化反応を行い、樹脂層の厚み  $27\mu\text{m}$  の銅張品を得た。

得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第 2 表に示す。

比較例 3 及び 4

合成例 7 又は 8 と同様にして、厚み  $27\mu\text{m}$  の単

18

一樹脂層の銅張品を作製した。

得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第 2 表に示す。

5 比較例 5

合成例 1 で得られた銅張品について、その接着力、フィルムのカール、加熱収縮率及び熱膨張係数を測定した。結果を第 2 表に示す。

また、このフィルムの強度は  $18\text{kg}/\text{mm}^2$  であり、弾性率は  $250\text{kg}/\text{mm}^2$  であった。

第 2 表

	全樹脂 層厚み ( $\mu\text{m}$ )	第 1 の樹脂層					第 2 の樹脂層				
		ジアミン成分		酸無水物成分		層厚み ( $\mu\text{m}$ )	ジアミン成分		酸無水物成分		層厚み ( $\mu\text{m}$ )
		種類	使用量	種類	使用量		種類	使用量	種類	使用量	
実施例 1	25	DDE	0.1	BTDA	0.1	2	MABA DDE	0.055 0.045	DMDA	0.1	23
" 2	"	BAPP	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 3	"	DDM	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 4	"	DDS	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 5	"	BAPP	"	PMDA	"	"	"	"	"	"	"
" 6	"	DDE	"	BPDA	"	"	"	"	"	"	"
" 7	"	DDE	"	BTDA	"	"	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	"
" 8	27	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	25	DDE	0.1	BTDA	"	2
" 9	"	"	"	"	"	"	BAPP	"	"	"	"
" 10	"	"	"	"	"	"	DDM	"	"	"	"
" 11	"	"	"	"	"	"	DDS	"	"	"	"
" 12	"	DDE	0.1	BTDA	"	2	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	23
" 13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" 16	"	"	"	"	"	"	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	"
比較例 1	25	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	25	—	—	—	—	—
" 2	"	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	"	—	—	—	—	—
" 3	27	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	27	—	—	—	—	—
" 4	"	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	"	—	—	—	—	—
" 5	25	DDE	0.1	BTDA	"	25	—	—	—	—	—

	第3の樹脂層					銅張品又はフィルムの物性			
	ジアミン成分		酸無水物成分		層厚み ( $\mu\text{m}$ )	接着力 $\text{kg}/\text{cm}$	カール (*1) $\text{mm}$	加熱 収縮 率%	熱膨張係数 $\times 10^{-6}(1/\text{K})$
	種類	使用量	種類	使用量					
実施例 1	—	—	—	—	—	2.0	10	0.1	11
// 2	—	—	—	—	—	1.8	10	0.1	11
// 3	—	—	—	—	—	1.8	10	0.1	10
// 4	—	—	—	—	—	1.6	11	0.1	11
// 5	—	—	—	—	—	1.6	10	0.1	11
// 6	—	—	—	—	—	1.7	10	0.1	11
// 7	—	—	—	—	—	2.0	8	0.3	9
// 8	—	—	—	—	—	0.8	略平ら	0.3	13
// 9	—	—	—	—	—	0.8	略平ら	0.3	13
// 10	—	—	—	—	—	0.8	略平ら	0.3	13
// 11	—	—	—	—	—	0.8	略平ら	0.3	13
// 12	DDE	0.1	BTDA	0.1	2	1.8	略平ら	0.1	11
// 13	BAPP	//	//	//	//	1.8	略平ら	0.1	11
// 14	DDM	//	//	//	//	1.8	略平ら	0.1	11
// 15	DDS	//	//	//	//	1.8	略平ら	0.1	11
// 16	DDE	//	//	//	//	1.8	略平ら	0.3	9
比較例 1	—	—	—	—	—	0.8	5	0.3	13
// 2	—	—	—	—	—	0.9	5	0.5	10
// 3	—	—	—	—	—	0.8	5	0.3	13
// 4	—	—	—	—	—	0.9	5	0.5	10
// 5	—	—	—	—	—	2.0	5	1.2	55

註 第1ないし第3の樹脂層におけるジアミン成分及び酸無水物成分の使用量の単位は「モル」である。

\*1：フィルムのカールである。

#### [発明の効果]

本発明のフレキシブルプリント基板は、温度変

化に対しての寸法安定性、接着力、エッチング後の平面性等において優れた信頼性を有し、エッチ

23

24

ングによつて作製された回路の保護等の作業性に 優れており、工業的に極めて有用なものである。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条及び第17条の3第1項の規定による補正

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成10年（1998）3月18日

【公告番号】特公平5-22399

【公告日】平成5年（1993）3月29日

【年通号数】特許公報5-560

【出願番号】特願昭63-71818

【特許番号】2128568

【国際特許分類第6版】

H05K 1/03 D 7128-4E

B32B 15/08 R 9633-4F

C08G 73/10 NTF 9285-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 導体上に樹脂層を直接塗工して形成され、少なくとも導体と絶縁体とを有するフレキシブルプリント基板において、上記絶縁体が互いにその線膨張係数の異なる複数のポリイミド系樹脂層からなる多層構造であり、かつ、低熱膨張性樹脂層が導体と接し、しかも、高熱膨張性樹脂層の線膨張係数が $(30 \sim 100) \times 10^{-6}$ （1/K）であって、低熱膨張性樹脂層の線膨張係数が $(0 \sim 19) \times 10^{-6}$ （1/K）であり、更に、高熱膨張性樹脂層の厚み（ $t_1$ ）と低熱膨張性樹脂層の厚み（ $t_2$ ）の比率（ $t_2/t_1$ ）が $2 < t_2/t_1 < 100$ （但し、 $t_1$ 及び $t_2$ はそれぞれの樹脂層の厚みの和である）の条件を満たすことを特徴とするフレキシブルプリント基板。

2 絶縁体が導体と接する低熱膨張性樹脂層とそれに接する高熱膨張性樹脂層の2層からなる請求項1記載のフ

レキシブルプリント基板。」と補正する。

2 第4欄16行「ポリインド」を「ポリイミド」と補正する。

3 第15欄29行～43行、第16欄4行、6行、および8行、「実施例」を各々「参考例」と補正する。

4 第16欄19行「実施例8～11」を「実施例1～4」と補正する。

5 第16欄20行「合成例7で……に合成例」を「合成例7で得られた樹脂溶液を用い、参考例1～6と同様にして得られた銅張品の樹脂層上に合成例」と補正する。

6 第16欄31行～第17欄8行「実施例12～15……第2表に示す。」を削除する。

7 第10、11頁の「第2表」を「

第 2 表

	全樹脂層の厚み μm	第1の樹脂層				第2の樹脂層				銅箔品又はフィルムの物性			
		ジアミン成分		酸無水物成分		ジアミン成分		酸無水物成分		接着力 kg/cm	カール (%)	加熱収縮率 %	熱膨張係数 $\times 10^{-6}/K$
		種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量				
参 考 施 工 No	1	DDE	0.1	BTDA	0.1	MABA DDE	0.055 0.045	DMDA	0.1	2.0	10	0.1	11
	2	BAPP	"	"	"	"	"	"	"	1.8	10	0.1	11
	3	DDM	"	"	"	"	"	"	"	1.8	10	0.1	10
	4	DDS	"	"	"	"	"	"	"	1.6	11	0.1	11
	5	BAPP	"	PMDA	"	"	"	"	"	1.6	10	0.1	11
	6	DDE	"	BPDA	"	"	"	"	"	1.7	10	0.1	11
	7	DDE	"	BTDA	"	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	2.0	8	0.3	9
実 施 例 No	1	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	DDE	0.1	BTDA	"	0.8	略平ら	0.3	13
	2	"	"	"	"	BAPP	"	"	"	0.8	略平ら	0.3	13
	3	"	"	"	"	DDM	"	"	"	0.8	略平ら	0.3	13
	4	"	"	"	"	DDS	"	"	"	0.8	略平ら	0.3	13
比 較 例 No	1	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	-	-	-	-	0.8	5	0.3	13
	2	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	-	-	-	-	0.9	5	0.5	10
	3	MABA DDE	0.055 0.045	PMDA	"	-	-	-	-	0.8	5	0.3	13
	4	PPD DDE	0.090 0.010	BPDA	"	-	-	-	-	0.9	5	0.5	10
	5	DDE	0.1	BTDA	"	-	-	-	-	2.0	5	1.2	55

(注) 第1及び第2の樹脂層におけるジアミン成分及び酸無水物成分の使用量の単位は「モル」である。  
\*1: フィルムのカールである。

」と補正する。